

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) N° de publication : **2 442 512**
 (A n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 78 32976

(54) Nouveaux matériaux élastomères à conduction ionique.

(51) Classification internationale. (Int. Cl 3) H 01 M 4/36; C 08 K 3/00, 5/09;
 C 08 L 29/10, 71/02, 79/02; H 01 M 6/18.

(22) Date de dépôt 22 novembre 1978, à 15 h 27 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
 public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 25 du 20-6-1980.

(71) Déposant : Etablissement public dit : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA
 RECHERCHE (ANVAR), résidant en France.

(72) Invention de : Michel Armand et Michel Duclot.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud.

L'invention concerne de nouveaux générateurs électro-chimiques, du type de ceux dans lesquels la réaction électro-chimique à l'origine de la production de courant met en jeu le transfert, par conduction ionique par l'intermédiaire d'un électrolyte, de cations provenant d'une électrode négative ou "source" de tels cations, se trouvant à un potentiel chimique supérieur, vers une électrode positive ou "puits" pour l'espace non ionisée correspondant à ce cation et se trouvant à un potentiel chimique inférieur. Elle concerne aussi des matériaux nouveaux, ainsi que de nouvelles formes d'électrolyte et d'électrode, notamment pour la fabrication de tels générateurs.

L'invention est notamment relative à de tels générateurs, dans lesquels l'électrode négative est apte à fournir un cation alcalin à son interface avec l'électrolyte, le métal alcalin résultant de la décharge de ce cation au contact de l'électrode positive pouvant alors être incorporé dans la structure physique ou moléculaire de cette dernière.

Des générateurs appartenant à ce type incluant ceux dans lesquels l'électrode négative est constituée, par exemple par un métal alcalin tel que le lithium, le sodium ou le potassium, par un composé intermétallique dans lequel un tel métal alcalin se trouve allié à un autre métal, par exemple l'aluminium ou le silicium, ou par un composé d'insertion de ce métal alcalin dans un matériau récepteur dans le réseau cristallin duquel peut s'insérer un tel métal alcalin.

Divers matériaux constitutifs de l'électrode positive qui peuvent être associés dans une chaîne galvanique avec une électrode négative telle que mentionnée ci-dessus, ont également déjà été décrits. Il s'agit par exemple de soufre ou encore de préférence de matériaux contenant un composé, notamment un sel d'un métal de transition conférant à de telles électrodes un potentiel chimique naturellement inférieur à celui de l'électrode négative. Avantageusement, on a recours à des composés de ce type, à structure lamellaire, capables de dissoudre des métaux alcalins, voire des espèces correspondant à d'autres types de cations, par exemple le cation ammonium NH_4^+ .

Parmi ce dernier type de composés aptes à dissoudre des métaux alcalins en formant des composés d'insertion, on peut

citer des composés dits "composés intercalaires", de graphite et d'un sel de métal de transition, comportant notamment des couches de graphite monomoléculaires intercalées entre des couches d'un sel d'un métal de transition, tels qu'ils ont été
5 décrits dans le brevet français n° 72 29734 du 18 août 1972 .

Il existe également divers électrolytes, plus particulièrement des électrolytes solides dont on a proposé l'utilisation dans de tels types de générateurs, en particulier des complexes ou sels minéraux caractérisés par une conductivité
10 à caractère exclusivement ionique. On citera pour mémoire par exemple les composés aluminates contenant également des ions alcalins, tels que ceux connus sous la désignation "aluminates β ", les cations alcalins de ces matériaux participant alors directement au transfert de charges pendant le fonctionnement de tels générateurs électrochimiques .
15

Les générateurs appartenant à cette catégorie, qu'il s'agisse de générateurs non rechargeables (générateurs primaires), tels que des piles, ou, plus rarement, de générateurs rechargeables (générateurs secondaires, tels que des accumulateurs)
20 sont sujets à de nombreux inconvénients. Ils ne sont souvent capables de produire un rendement électrique satisfaisant que dans la mesure où leur fonctionnement est assuré à des températures élevées. Il en est ainsi par exemple des accumulateurs sodium-soufre qui ne sont aptes à produire des densités de courant satisfaisantes qu'à des températures de fonctionnement
25 supérieures à 300°C, températures auxquelles les matériaux d'électrode se trouvent alors à l'état fondu. Outre l'inconvénient considérable que représente alors cette température de fonctionnement élevée, il faut citer celui rencontré au niveau des enceintes, boîtiers ou compartiments renfermant les éléments
30 actifs (électrodes et électrolyte) du générateur qui doivent être fabriqués à l'aide de matériaux suffisamment résistants, autorisant de telles conditions de fonctionnement .

Il a déjà été proposé de remédier à ces difficultés en ayant recours, pour la constitution des éléments essentiels de
35 ces générateurs, à des matériaux solides restant dans cet état pendant le fonctionnement de ces générateurs .

Si la construction de tels éléments de générateurs peut alors se trouver simplifiée au niveau de la constitution des
40 enceintes qui les contiennent, il subsiste une difficulté im-

portante qui n'a guère été surmontée jusqu'à ce jour. Cette difficulté provient des variations de volume que peuvent subir les électrodes pendant le fonctionnement de tels générateurs. En particulier, le volume de la négative tend, pendant la décharge, à décroître au fur et à mesure que se consomme sa teneur en métal alcalin, à l'interface avec l'électrolyte, alors qu'au contraire le volume de la positive tend, dans un grand nombre de cas, à s'accroître, dans la mesure où l'insertion dans son réseau des atomes de métal alcalin s'accompagne le plus souvent d'un écartement des plans cristallins du matériau qui la constituait initialement; d'où des difficultés très importantes en ce qui concerne le maintien des contacts électriques adéquats entre l'électrolyte et les électrodes, à tout le moins des polarisations sévères possibles entraînant des variations importantes des caractéristiques de décharge du générateur. Ce type de difficulté a été résolu en partie dans des générateurs du type de ceux définis dans le brevet français n° 72 29734 déjà mentionné. Il a en effet été indiqué que des atomes de métal alcalin, du moins lorsqu'ils sont de faible taille, peuvent s'insérer entre les plans des composés intercalaires qui y sont décrits, sans entraîner de modification sensible du volume de l'électrode positive. L'indéformabilité mécanique de ces solides - abstraction étant naturellement faite des modifications de volume que subit l'électrode négative pendant la réaction électrochimique - rend difficile le maintien de l'application des éléments essentiels du générateur les uns contre les autres. A ces difficultés, s'ajoute de toute façon la réalisation difficile d'un contact superficiel continu et stable entre matériaux solides. Pour tenter d'y remédier, on a proposé d'avoir recours à l'interposition d'un matériau conducteur liquide. On se retrouve alors confronté aux difficultés que peut impliquer la retenue en place d'un constituant liquide entre des constituants solides.

L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients, au moins en grande partie, plus particulièrement de proposer des générateurs électrochimiques, et de préférence des générateurs rechargeables, capables d'un fonctionnement satisfaisant à des températures réduites, notamment inférieures à 100°C, et de préférence même à 60°C, dont tous les composants soient et restent à l'état solide pendant le fonctionnement et dont les éventuelles modifications de volume puissent être compensées plus facilement, et dans lesquels les risques de rupture des contacts entre les électrodes et l'électrolyte soient considérablement réduits, sinon supprimés.

Le générateur électrochimique selon l'invention est caractérisé en ce que son électrolyte est essentiellement constitué par une solution solide d'un composé ionique entièrement dissous au sein d'un matériau macromoléculaire, de préférence thermoformable, et dans laquelle :

- le composé ionique a pour formule M^+X^- , dans laquelle M est un cation dérivé d'au moins un métal alcalin, ou l'ion ammonium, et X^- un anion d'un acide fort

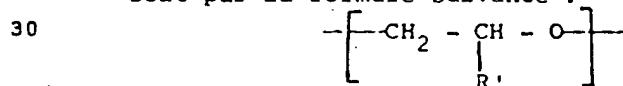
- le matériau macromoléculaire comporte en partie ou en totalité des homo et/ou copolymères, essentiellement à chaînes non réticulées, dérivées d'un ou plusieurs monomères comportant un hétéroatome, notamment d'oxygène ou d'azote, lequel est apte à former des liaisons du type donneur-accepteur avec le cation M^+ .

L'invention propose donc un générateur dont l'électrolyte solide qui présente une plasticité rendant plus facile la compensation des variations de volume des électrodes, et des qualités d'adhésions au niveau de ses interfaces avec les électrodes, plus particulièrement lorsque celles-ci restent solides pendant le fonctionnement du générateur, que ne possèdent pas les électrolytes solides classiques.

De plus, de tels générateurs sont susceptibles de fonctionner de façon satisfaisante à des températures beaucoup plus basses, notamment inférieures à 150°C , de préférence à 100°C , voire même à 60°C , ce qui représente un avantage indéniable à tous les points de vue déjà mentionnés plus haut.

Les matériaux macromoléculaires qui se prêtent particulièrement bien à la réalisation de tels électrolytes solides sont ceux dérivés de motifs monomères du type représenté

- soit par la formule suivante :



dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène ou l'un des groupes Ra , $\text{--CH}_2\text{--O--Ra}$, $\text{--CH}_2\text{--O--Re--Ra}$, $\text{--CH}_2\text{--N}=(\text{CH}_3)_2$ avec

Ra représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant

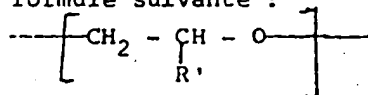
notamment 1 à 16, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,

Re représentant un radical polyéther de formule générale

$\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--O})_p\text{--}$, p ayant une valeur de 1 à 100, notamment de 1 à 2,

- soit par la formule suivante :

- soit par la formule suivante :



dans laquelle R' représente l'un des groupes Ra, -CH₂-O-Ra,

5 -CH₂-O-Re-Ra, -CH₂-N=(CH₃)₂, avec

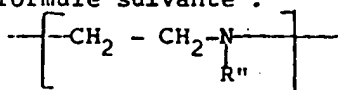
Ra représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant res-

tamment 1 à 12, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,

Re représentant un radical polyéther de formule générale

-(CH₂-CH₂-O)_p-, p ayant une valeur de 1 à 10,

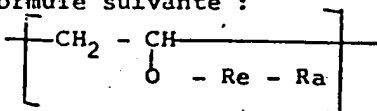
10 - soit par la formule suivante :



dans laquelle R'' représente Ra, - Re-Ra, avec Ra et Re ayant

respectivement l'une des significations sus-indiquées,

15 - soit par la formule suivante :



dans laquelle

Ra et Re ont respectivement l'une des significations sus-

20 indiquées .

Le caractère amorphe de ces matières peut être apprécié notamment par examen aux rayons X. Leur diagramme de rayons X se limite à un fond diffus comportant dans les cas les plus défavorables des raies extrêmement larges, par opposition à un matériau macromoléculaire plus cristallin, comme le poly(oxyde d'éthylène) dont le diagramme de diffraction aux rayons X fait apparaître des bandes relativement nettes témoignant d'une organisation cristalline qui peut être relativement poussée, les cristaux pouvant occuper jusqu'à 80 % du volume de la

25 masse .

Le caractère amorphe peut encore s'apprécier par la transparence pour au moins certains des matériaux en question, par exemple le poly(oxyde de propylène) par opposition au poly(oxyde d'éthylène) qui est translucide .

35 Les électrolytes constitués à partir de tels élastomères bénéficient alors de l'avantage supplémentaire qui consiste dans la compensation au moins partielle des variations de volume des électrodes pendant la charge ou la décharge des générateurs correspondants, grâce à leur propre capacité à,

40 selon le cas, subir des compressions ou des dilatations .

La diffusion du sel alcalin M^+X^- dans de tels matériaux amorphes peut également se révéler plus aisée et ce, quelles que soient les proportions relatives des deux matériaux, les solutions solides ainsi formées se prêtant également à un
5 thermoformage, notamment par laminage, à des températures qui peuvent être plus basses, par exemple de l'ordre de 150°C pour les solutions solides à base de poly(oxyde de propylène) .

Il va sans dire que la proportion de sel alcalin vis-à-vis du matériau macromoléculaire ne doit normalement
10 pas dépasser la limite de solubilité maximum, au delà de laquelle il se formerait alors deux phases distinctes. Il en résulterait des précipitations du sel alcalin au sein du matériau macromoléculaire, précipitations qui altèreraient les propriétés de conduction ionique des électrolytes ainsi
15 constitués, notamment par formation de zones ou points non ou peu conducteurs. La proportion maximum théorique (qui peut n'être pas toujours atteinte avec un certain nombre des sels alcalins susceptibles d'être mis en oeuvre) de sel alcalin vis-à-vis du matériau macromoléculaire correspond à un rapport
20 du nombre d'hétéroatomes (oxygène ou azote) au nombre d'atomes alcalins égal à 4 . Ce nombre 4 correspond en effet au maximum de cations alcalins M^+ susceptibles d'être solvatés par les doublets électroniques libres des susdits hétéroatomes. Dans la pratique, ce rapport est compris entre 4 et 30 . Les conducti-
25 vités maxima sont en général constatées pour des valeurs de ce rapport qui sont situées entre 4 et environ 20, étant entendu que ce nombre 20, pas plus d'ailleurs que le nombre 30 sus-indiqué, ne constitue des limites critiques au-delà desquelles les solutions solides correspondantes échapperaient à la portée
30 de l'invention . Il apparaîtra naturellement au technicien que l'utilisation de proportions décroissantes du sel alcalin vis-à-vis du matériau macromoléculaire se manifestant par conséquent par une augmentation de la valeur du rapport susdit pourra entraîner une réduction de la conductivité des matériaux en question .
35 Avantageusement, le rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'hétéroatomes dans le matériau macromoléculaire lui-même est aussi faible que possible, notamment compris entre 2 et 18, de préférence de 2 à 3, compte tenu de l'intérêt de disposer d'un nombre maximum de ces hétéroatomes - en raison de leur
40 action de solvatation à l'égard des cations M^+ sus-définis -

**Cabinet De PARDIEU BROCAS MAFFEI ET
LEYGONIE**

64/66, avenue d'Iéna
75116 PARIS

PAR PORTEUR

A l'attention de Maître TALBOURDET
et de Maître MAY

Paris, le 25 novembre 2002

Affaire : GIE CARTE BLEUE / SYRDREC

Nos réf. : E19753 - JRC/HC/BM

Chers Maîtres,

Comme convenu, nous avons accompagné Monsieur LEMOINE à Caen le 12 novembre dernier.

Une réunion s'est tenue avec deux responsables de FRANCE TELECOM, au cours de laquelle nous leur avons exposé nos demandes.

Il est apparu que les recherches pouvaient s'orienter dans deux directions :

1. Le système classique de paiement à distance par carte bancaire, en relation avec la revendication 1 du brevet SYRDREC
2. Les pièces ou billets électroniques, à usage unique, en relation avec la revendication 2 du brevet SYRDREC.

1. Le paiement à distance par carte bancaire

Les recherches ont été réalisées à la fois par FRANCE TELECOM et par nous-mêmes.

1.1 Le Paiement Electronique : article paru dans l'Echos des Recherches n° 134

Cet article nous a été remis à Caen.

Il mentionne trois types de paiement électronique : le chéquier électronique, le porte-jetons électronique et la carte porte-monnaie.

.../...

Pour le chéquier électronique, est décrit le « traitement de la transaction par le système bancaire », lequel est illustré par la figure 1 (pages 16 et 17).

Cet article prévoit bien que ce mode de paiement permet de créer « à distance » (télépaiement) un ordre de paiement qui entraînera un débit du compte-porteur et un crédit du compte-commerçant. Ce document ne fait pas référence à un plafond de transaction et pourrait donc utilement être complété par des contrats Carte Bleue / Client spécifiant les conditions d'utilisation de la carte.

L'organisation du système de paiement avec une carte porte-monnaie passe par le couplage de deux cartes, le porte-monnaie étant dans la carte (page 19) ou par un ordinateur qui comporte les porte-monnaies et auquel sont connectés tous les terminaux de paiement (page 24).

Les transactions à distance avec une carte porte-monnaie ne sont pas décrites en détail dans cet article, seules les transactions « carte à carte » sont décrites, notamment en référence à la figure 5.

Or, cette figure montre bien que, lorsqu'une demande de paiement émane d'une carte créditée (point encaisseur ou commerçant), on vérifie si le solde de la carte débitée (carte du client) est supérieur ou égal au montant de l'achat. Sont par ailleurs décrits le débit du montant (sur la carte du client) et le crédit (sur la carte du commerçant).

Il serait donc intéressant d'obtenir un document décrivant les paiements par carte porte-monnaie, effectués via un ordinateur. Nous nous rapprochons de FRANCE TELECOM sur ce point.

A Caen, nous a été remis un autre document « A system of payment using "coin purse cards" » de Patrick Remery, relatif aux cartes porte-monnaie. Cependant, seules des opérations « carte à carte » sont décrites.

M. LEMOINE s'est chargé de recherches complémentaires dans ce domaine en examinant les brevets de Michel UGON (Bull).

Il a retenu deux brevets : FR-2 592 510 et FR-2 539 897.

1.2 FR-2 592 510

Ce document décrit un procédé pour certifier des services obtenus à l'aide d'une carte à mémoire.

Ce document décrit le paiement du montant d'une transaction, lequel est effectué en deux étapes. La première étape se réalise chez le commerçant et consiste à authentifier la carte, identifier le client et établir un certificat prouvant la transaction. La deuxième étape est réalisée au niveau de l'organisme bancaire. Celui-ci effectue un contrôle du certificat pour valider ou non la transaction.

Ce document ne nous paraît pas très pertinent, dans la mesure où il ne décrit pas la transaction bancaire en elle-même. Il ne comporte par ailleurs aucune référence à un montant maximal qui serait contrôlé par une unité centrale.

1.3 FR-2 539 897

Ce document décrit un procédé permettant au détenteur d'une carte de recrediter sa carte depuis son domicile et à utiliser une même carte pour accéder à des services partagés simultanément entre plusieurs organismes habilités.

Ce document ne nous paraît pas non plus très pertinent. En effet, la carte décrite est créditée d'une certaine somme d'argent par un organisme émetteur et peut être utilisée en l'état jusqu'à épuisement du crédit. Ainsi, le montant affecté à la carte est dans la mémoire de la carte elle-même. Le contrôle du montant disponible semble réalisé localement et non dans une unité centrale.

En tout état de cause, ce document ne décrit pas une procédure bancaire complète.

Nous avons, de notre côté, effectué une recherche concernant le paiement par carte bancaire. Le plus pertinent nous semble le document US-3 818 187.

1.4 US-3 818 187

Ce document décrit un système de vérification pour des achats par carte de crédit. Ce système est schématisé à la figure 1.

Il comprend une unité centrale 10 qui est reliée à une pluralité de terminaux 14, de préférence situés chez un commerçant.

Un numéro d'identification est prévu pour le commerçant (colonne 2, lignes 63-65) et un autre pour la carte de l'acheteur (colonne 3, lignes 12-17).

Lorsqu'un acheteur utilise sa carte chez un commerçant pour un achat donné, plusieurs informations sont transmises à l'unité centrale : l'identification de l'acheteur, le montant et la date de l'achat, le type de carte de crédit utilisé et l'identification du commerçant.

L'unité identifie alors le compte du titulaire de la carte et détermine s'il est suffisamment crédité en fonction du montant de la vente souhaitée (colonne 4, lignes 55-59). L'unité centrale renvoie alors un signal vers le terminal du commerçant pour indiquer si la transaction peut ou non être effectuée (colonne 4, lignes 59-61 et colonne 4, ligne 67 à colonne 5, ligne 2).

Ce document indique encore que l'unité centrale garde en mémoire toutes les opérations effectuées sur un compte donné, ce qui permet d'éviter qu'un détenteur d'une carte utilise plus que le crédit auquel il a droit (colonne 5, ligne 63 à colonne 6, ligne 5). L'unité centrale met donc à jour la « valeur » de la carte à chaque transaction.

Ce document ne décrit pas explicitement comment le compte du commerçant est crédité. Cependant, l'unité peut être un "complete computing and accounting center" (colonne 2, ligne 51). Elle pourrait donc effectuer une opération sur le compte du commerçant.

En conclusion, en ce qui concerne le paiement à distance par carte bancaire, nous estimons que les documents les plus pertinents sont : l'article « Le paiement électronique » (Echos des recherches n° 134) et le document US-3 818 187.

L'article ne peut pas, à notre avis, être utilisé directement. Il convient de compléter son enseignement, tant en ce qui concerne le chéquier électronique que la carte porte-monnaie.

Nous nous sommes chargés des recherches concernant les pièces ou billets électroniques en examinant les brevets de David CHAUM.

2. Billet Electronique

Le constat de CHAUM est que le suivi des achats effectués par une personne permet d'obtenir beaucoup d'informations la concernant. Son idée est donc d'utiliser un « pseudonyme à usage unique », pour éviter toute atteinte à la vie privée.

CHAUM propose ainsi des signatures digitales ou « electronic bank notes » servant d'argent. Un système de cryptographie relativement complexe est utilisé pour éviter toute traçabilité des achats et de l'acheteur.

Une transaction s'effectue de la manière suivante :

- La banque crée un nombre signé auquel est attribuée une valeur et le transmet à une personne dont le compte est débité de cette valeur
- Lorsque cette personne souhaite effectuer un achat, elle remet ce nombre signé au commerçant à titre de paiement
- Le commerçant vérifie alors le nombre signé et le transmet à sa banque
- Celle-ci vérifie encore le nombre signé et, si la vérification est positive, dépose la valeur correspondante sur le compte du commerçant.

Ce système de billet électronique est intéressant car ce billet consiste en une signature digitale unique, la banque vérifiant que la signature n'a pas été précédemment utilisée.

Le fonctionnement de ce billet électronique est notamment décrit dans les documents EP-0 139 313, WO-89/ 08 957 et WO-90/04 892.

Ces documents s'intéressent essentiellement à la cryptologie associée et les transactions sont généralement décrites succinctement. Vous pourrez vous référer aux passages suivants :

- Dans EP-0 139 313 : page 3, lignes 10 à 30.
- Dans WO-89/08 957 : passage à cheval sur les pages 1 et 2 ou encore page 4, 3^{ème} paragraphe.
- Dans WO-90/04 892 : page 1, premier et dernier paragraphes.

En pratique, ces billets électroniques sont assez proches du système e-Carte Bleue, puisque la banque attribue à un acheteur un numéro virtuel auquel correspond un montant particulier, ce numéro étant ensuite utilisé par l'acheteur chez un commerçant.

Cette procédure ne correspond cependant pas précisément au service e-Carte Bleue. En effet, le compte du client est débité dès l'achat du billet électronique et non après la présentation du numéro virtuel par le commerçant à la banque, puisque l'objet du billet électronique est de supprimer toute relation avec l'acheteur.

Les brevets CHAUM permettent de montrer que l'utilisation d'un numéro à usage unique pour effectuer une transaction était connue avant le dépôt du brevet SYRDREC.

Cependant, le billet électronique est relativement éloigné du système d'encaissement prévu dans le brevet SYRDREC, ce billet étant utilisé par l'acheteur de façon anonyme, sans que l'unité centrale ne fasse de vérification sur l'acheteur ou la somme en cause, la seule vérification concernant une éventuelle utilisation antérieure du numéro.

En conclusion, les brevets de CHAUM décrivent un système relativement proche du service e-Carte Bleue. Ceci nous permettrait d'opposer à SYRDREC que le service e-Carte Bleue ne fait que reproduire l'état de la technique antérieure.

Nous sommes bien sûr à votre disposition pour revoir ces différentes questions avec vous. Il convient de déterminer si un Expert peut, dès à présent, être contacté pour une consultation.

Une copie de ce courrier est transmise à M. GUERICOLAS et Mme DUBOIS de LIEGE.

Veuillez agréer, Chers Maîtres, l'expression de nos sentiments distingués.

Hélène CORRET

Jean-Robert CALLON DE LAMARCK

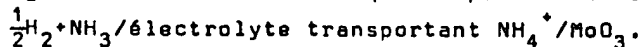
PJ Echos des Recherches n° 134
 A System of payment using "coin purse cards" in Smart Card 200 – 1989
 FR-2 592 510
 FR-2 539 897
 US-3 818 187
 WO-89/08957
 WO-90/04892
 EP-0 139 313

par unité de volume du matériau d'électrolyte.

En ce qui concerne particulièrement l'anion du sel M^+X^- utilisé pour la constitution de l'électrolyte solide, il est avantageusement caractérisé par un rayon ionique égal à 181 Å (rayon ionique de l'anion chlore) ou de préférence supérieur à cette valeur. A ce titre, l'ion iode (I^-) est préféré. Il en est plus particulièrement encore de même en ce qui concerne les anions formés de molécules complexes, dans lesquelles la charge négative est partagée entre plusieurs atomes. On peut aussi retenir, du moins en ce qui concerne les acides qui sont stables en milieu aqueux, que leur force est sensiblement égale ou de préférence supérieure à celle de l'acide chlorhydrique.

En ce qui concerne le cation M^+ , il est entendu qu'il peut recouvrir plusieurs espèces métalliques distinctes, dans lequel le sel en question devient un sel mixte de plusieurs métaux, étant évidemment entendu que la somme des charges positives de ces divers cations doit équilibrer les charges négatives portées par les anions. Un exemple d'un tel sel mixte est $(Li_{0,5}K_{0,5})SCN$. La même observation est naturellement susceptible de s'étendre aux sels du type M^+X^- , dans lesquels pourraient intervenir plusieurs anions de structures chimiques distinctes.

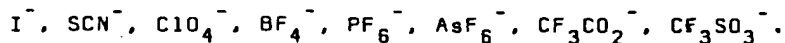
Il est avantageux d'avoir recours aux cations dérivés du lithium ou du sodium, dans la mesure où ceux-ci ont des volumes réduits permettant leur dissolution plus aisée dans le matériau de l'électrode positive, au prix d'une déformation éventuelle réduite de celle-ci. Il ne s'agit cependant pas d'une condition critique, d'autres cations alcalins pouvant également être utilisés avec avantage. Les solutions solides mettant en jeu les ions ammonium NH_4^+ sont utilisables pour la constitution d'un générateur électrochimique comportant la chaîne galvanique :



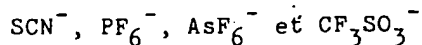
Des anions préférés sont choisis parmi les suivants :

SCN^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$.

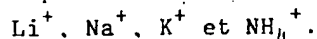
Des solutions solides préférées selon la présente invention comprennent des sels dont le cation dérive de l'atome de lithium ou de sodium et dont l'anion est choisi parmi



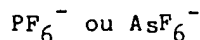
Une autre catégorie de solutions solides préférées est celle dans laquelle l'anion du composé ionique est choisi parmi les anions suivants :



5 et le cation parmi les cations suivants :



Une autre catégorie encore de solutions solides avantageuse est celle dans laquelle l'anion du composé ionique est



10 et le cation Rb^+ ou Cs^+ .

D'une façon générale des composés avantageux selon l'invention sont ceux qui présentent des conductivités ioniques supérieures à $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, de préférence à des températures inférieures à 150°C , plus particulièrement encore inférieures à 100°C , voire même à 60°C ou même à la température ambiante, surtout dans le cas où l'on a recours à des électrolytes très minces.

En effet, un avantage supplémentaire important de l'invention réside dans le fait qu'il est possible avec les matériaux considérés de fabriquer des feuilles d'électrolyte extrêmement minces, de l'ordre de quelques centièmes de millimètre, par exemple de 1 à 3 centièmes de millimètre.

Pour ce qui est de la préparation des solutions solides de composé ionique M^+X^- et du composé macromoléculaire sus-défini, on peut, par exemple, procéder par dissolution du composé ionique et du polymère dans un solvant commun tel que le méthanol ou l'acétonitrile. Un autre mode d'obtention de la susdite solution solide consiste à broyer un mélange du matériau macromoléculaire et du composé ionique, et à faire fondre le mélange à une température environ égale ou supérieure à celle du polymère et à le malaxer à chaud, dans la mesure nécessaire à la formation de la solution solide.

Les proportions relatives des constituants de bases susceptibles d'être mises en oeuvre dans ce procédé correspondent sensiblement à celles qui sont désirées dans le produit final. De préférence, on mettra en oeuvre au moins une mole du composé ionique par kg de matériau macromoléculaire, les proportions utilisées ne dépassant cependant pas celles correspondant aux limites de solubilité du composé ionique dans le matériau macromoléculaire.

Conformément à une caractéristique supplémentaire de l'invention, on peut encore incorporer à l'électrolyte ainsi formé

SAS CARTE BLEUE
Secrétariat Général
21, boulevard de la Madeleine
75038 PARIS CEDEX 01

PAR PORTEUR

A l'attention de Monsieur GUERICOLAS

et de Madame DUBOIS de LIEGE

Paris, le 25 novembre 2002

Affaire : GIE CARTE BLEUE / SYRDREC
Nos réf. : E19753 - JRC/HC/BM

Chère Madame, cher Monsieur,

Vous trouverez ci-joint une copie de notre courrier de ce jour à Maître TALBOURDET et à Maître MAY.

Veuillez agréer, chère Madame, cher Monsieur, l'expression de nos sentiments distingués.

Hélène CORRET

Jean-Robert CALLON DE LAMARCK

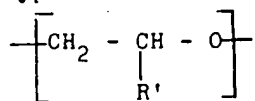
PJ 1

2442512

des constituants exclusivement à conduction ionique, tels que d
l'alumine β au lithium, sodium ou potassium, des mélanges d'iodures
de lithium et d'alumine ($\text{LiI}(\text{Al}_2\text{O}_3)$) ou encore de silico-phosphate
double de zirconium et sodium de formule $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ ou encore
5 de germanate double de zinc et de lithium tel $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$, ce
qui peut avoir pour effet d'améliorer encore les caractéristiques
de conductivité ionique de l'électrolyte composite ainsi obtenu.
Avantageusement, cette incorporation consiste à malaxer ensemble
une solution solide avec de la poudre de ces matériaux minéraux ou
10 à soumettre à l'évaporation une suspension de ces matériaux miné-
raux dans une solution dans un solvant organique tel que visé ci-
dessus, soit de la solution solide à conduction ionique, soit des
constituants à partir desquels elle peut être formée. Les propor-
tions relatives de chacun de ces types de constituants peuvent
15 être quelconques, celles du conducteur ionique exclusivement miné-
ral ne dépassant cependant pas celles pour lesquelles les maté-
riaux composites obtenus ne pourraient plus être laminés en feuilles
ou ne présenteraient plus la teneur mécanique désirable. La propor-
tion du constituant minéral ou exclusivement minéral à conduction
20 ionique pourra néanmoins atteindre jusqu'à 90 % en poids de la
masse totale, de préférence de 50 à 80 %. Sans que les valeurs
puissent être interprétées comme ayant une valeur critique, on a
avantageusement recours à des matériaux minéraux pulvérulents de
ce type ayant une granulométrie d'environ 0,1 (ou même moins) à
25 500 μ , de préférence 0,1 à 10 microns, notamment dans le cas où le
matériau composite obtenu est destiné à la fabrication de feuilles
ou pellicules d'électrolyte très minces.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur les procédés de
fabrication des sels mis en oeuvre à titre de composé ionique. De
30 même les matériaux macromoléculaires sont aisément accessibles.

Certains des monomères ou polymères correspondants sont
disponibles dans le commerce ou peuvent être fabriqués selon des
techniques connues. Par exemple, on peut mentionner parmi les mo-
nomères correspondant aux polymères (homopolymères ou copolymères)
35 comportant des motifs du type :



SAS CARTE BLEUE
Secrétariat Général
21, boulevard de la Madeleine
75038 PARIS CEDEX 01

PAR PORTEUR

A l'attention de Monsieur GUERICOLAS

et de Madame DUBOIS de LIEGE

Paris, le 25 novembre 2002

Affaire : GIE CARTE BLEUE / SYRDREC
Nos réf. : E19753 - JRC/HC/BM

Chère Madame, cher Monsieur,

Nous faisons suite à votre courrier du 7 novembre dernier accompagné des nombreux documents relatifs à la carte bancaire que vous avez rassemblés.

Ainsi, le document « Les cartes bancaires à puce » édité par le Groupement des Cartes Bancaires CB » décrit le fonctionnement de la carte bancaire à puce et, en particulier, les quatre fonctions sécuritaires qu'elle permet de mettre en œuvre (authentification, identification, certification et chiffrement). L'authentification est celle qui est réalisée en relation avec le serveur de la banque. Ce document fait également référence à une demande d'autorisation de paiement émanant du commerçant, indépendante ou non du montant de la transaction.

Cependant, ce document date de 1993 et nous ne pouvons pas l'utiliser en l'état.

Le Rapport de l'Administrateur pour l'exercice 1974 (Groupement Carte Bleue) fait référence à la mise en place d'un Centre d'appel téléphonique et d'autorisation (prévu mi-avril 1975) permettant aux commerçants de s'assurer que la carte n'a pas été annulée et d'obtenir une garantie supplémentaire à leur plafond contractuel.

La notion d'« authentification » était donc connue bien avant 1993.

Le document « 2005 – l'Odyssée de la carte » est également très intéressant car il retrace l'historique de la carte de paiement et mentionne les différentes expériences qui ont été réalisées dans les années 1980.

.../...

Il est ainsi question d'une expérience à Vélizy en 1982 menée par le Groupement Carte Bleue, de la carte télécommunication de la Direction Générale des Communications lancée en 1984, de la carte prestige Premier lancée par le GIE Carte Bleue en 1986 ou encore de la carte Cofinoga en 1973.

Nous avons déjà interrogé FRANCE TELECOM sur la carte télécommunications de la DGT.

Pouvez-vous de votre côté nous transmettre des éléments concernant l'expérience de Vélizy et la carte Premier, mettant en évidence le fonctionnement de la carte entre son détenteur, le commerçant et la banque ? Il serait également intéressant de connaître les contrats liant la banque et le client, notamment sur les questions de plafond.

A plusieurs reprises est mentionnée la mise en place de l'interbancarité, l'accord entre les banques remontant à juillet 1984. Nos interlocuteurs de FRANCE TELECOM à Caen ont également fait référence à un « manuel de paiement » concernant la Carte Bleue et remontant à 1985.

Pouvez-vous nous transmettre ce manuel ? Nous pensons, en effet, qu'il fait apparaître de façon détaillée toute la procédure bancaire liée à la Carte Bleue, cette procédure n'étant pas expliquée en détail dans les autres documents.

Avez-vous des informations concernant la carte Cofinoga dont le fonctionnement avec un nombre restreint d'enseignes et un montant maximal attribué à chaque carte semble proche du brevet SYRDREC ?

Enfin, vous nous avez indiqué que vous disposez de deux autres documents : une publication de SLIGOS intitulée « Mémoire de la carte » et le support d'une formation de COGESYS relative à la « Monétique bancaire française ».

Dans la mesure où ces documents ont bien été rendus publics avant le dépôt du brevet SYRDREC (c'est-à-dire le 20 juin 1991), nous souhaiterions effectivement les consulter. Pouvez-vous nous indiquer comment nous organiser à cet égard ?

Enfin, pour information, nous vous transmettons la demande de brevet français n° 2 819 662 déposée par SCHLUMBERGER SYSTEMES. Cette demande de brevet décrit un procédé pour sécuriser une transaction commerciale qui est très proche du service e-Carte Bleue. Ce brevet est très récent puisqu'il a été déposé en janvier 2001.

Vous noterez également qu'est cité, dans le Rapport de Recherche Préliminaire, le brevet ORBISCOM (WO 99 49424).

Une copie de ce courrier est transmise à Maître TALBOURDET et à Maître MAY.

Veuillez agréer, chère Madame, cher Monsieur, l'expression de nos sentiments distingués.

Hélène CORRET

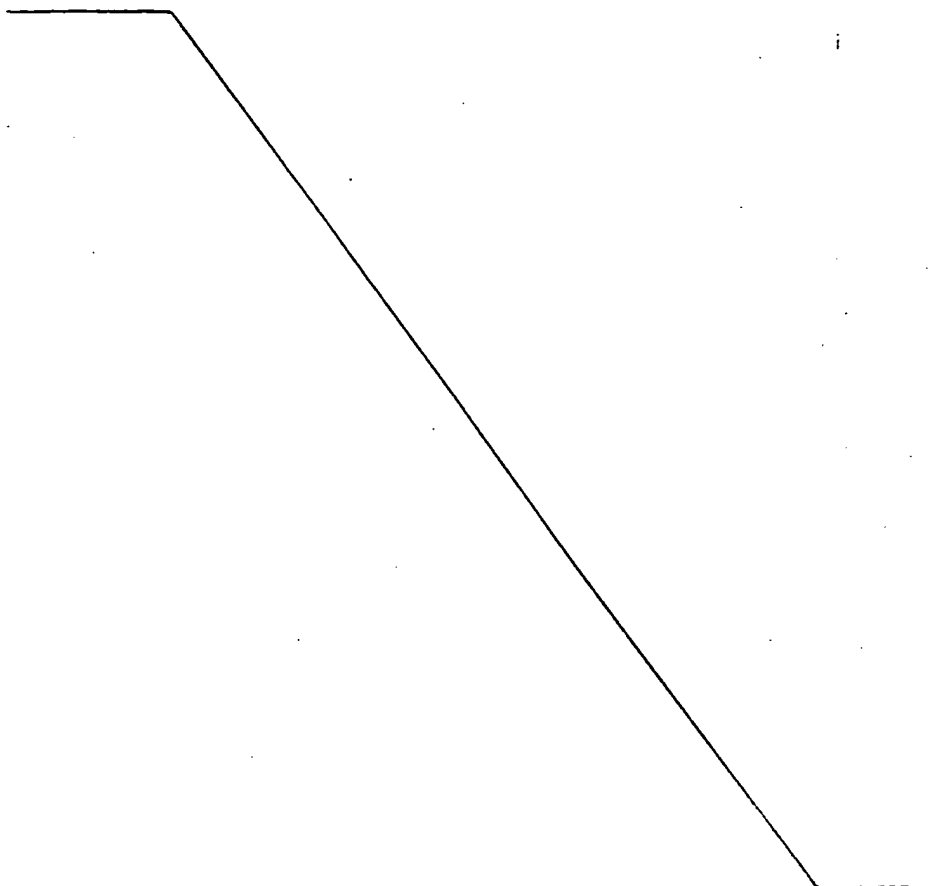
Jean-Robert CALLON DE LAMARCK

R' ayant la signification susmentionnée, ceux qui sont disponibles dans le commerce, en particulier ceux dans lesquels R' représente H, CH_3 , C_2H_5 , $\text{HC}=\text{CH}$ (vinyle), $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ (cyclododécane), $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, C_6H_5 (phényle) ou bien dans

5 lesquels R' représente $\text{CH}_2\text{-O-Ra}$, Ra appartenant à la catégorie suivante de radicaux : CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 (n propyle et isopropyle), C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} , C_8H_{17} , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, C_6H_5 (phényle), $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (ortho, méta ou para tolyle).

Les matériaux macromoléculaires correspondantes peuvent

10 être obtenus par homopolymérisation ou copolymérisation des monomères correspondants selon des techniques connues, par exemple à



**Cabinet De PARDIEU BROCAS MAFFEI ET
LEYGONIE**

64/66, avenue d'Iéna
75116 PARIS

PAR PORTEUR

A l'attention de Maître TALBOURDET

et de Maître MAY

Paris, le 25 novembre 2002

Affaire : GIE CARTE BLEUE / SYRDREC

Nos réf. : E19753 - JRC/HC/BM

Chers Maîtres,

Vous trouverez ci-joint une copie de notre courrier de ce jour à Monsieur GUERICOLAS et Madame DUBOIS de LIEGE, SAS CARTE BLEUE.

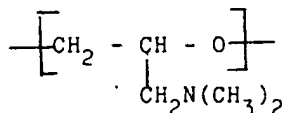
Veillez agréer, Chers Maîtres, l'expression de nos sentiments distingués.

Hélène CORRET

Jean-Robert CALLON DE LAMARCK

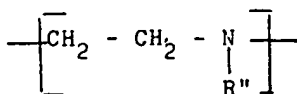
l'aide de catalyseurs, tels que ceux décrits dans les brevets américains n° 3.728.320 et 3.728.321.

Les matériaux macromoléculaires appartenant à la catégorie de matériaux susmentionnée et dérivant du motif monomère suivant :



sont obtenus par polymérisation de l'épichlorhydrine et traitement du polymère obtenu par la diméthylamine ou, de préférence, le diméthylamidure de lithium au sein d'un solvant du polymère, par exemple le tétrahydrofuranne.

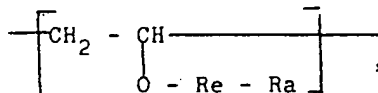
La catégorie de matériaux macromoléculaires dérivés de motifs monomères du type représenté par la formule



R'' ayant la signification susmentionnée, est obtenue par exemple par polymérisation des aziridines, notamment en présence des catalyseurs mentionnés dans les publications suivantes :

W.G. Barb, J. Chem. Soc. 2577 (1955), Farbwerke Hoechst A.G. Ger. Off. 914.325 (1949), etc.

La catégorie de matériaux macromoléculaires dérivés de motifs monomères du type représenté par la formule :



Re, Ra ayant les significations sus-indiquées, est disponible dans le commerce lorsque Re représente $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ et Ra le radical méthyle ou éthyle, et lorsque Re représente $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_p$, p variant de 2 à 4 et Ra représentant le radical méthyle.

Les autres matériaux de la susdite catégorie sont accessibles par des voies de synthèse décrites par exemple dans la "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 14, p. 504, éditée par Interscience Publishers, New York, ou dans le brevet américain n° 2.311.567.

Pour préparer l'électrolyte lui-même, en vue de son incorporation dans un générateur électrochimique, on peut notamment mettre en oeuvre l'un ou l'autre des procédés déjà mentionnés plus haut pour la fabrication de la matière elle-même.

Partant par exemple d'une solution des matériaux macromoléculaires et sels métalliques choisis, celle-ci peut être

coulée sur une plaque, le solvant étant ensuite éliminé par évaporation, à l'étuve, par exemple à une température de l'ordre de 50° C. On obtient après séchage une pellicule qui peut être décollée du support, celui-ci étant avantageusement à cet effet constitué d'un matériau non adhérent, tel que le polytétrafluoréthylène. Il va de soi que l'épaisseur de la pellicule mince obtenue sera fonction de la quantité de matière première mise en oeuvre au sein de la solution.

Le support en question peut également être constitué par l'une des électrodes, notamment la positive, à laquelle l'électrolyte ainsi formé doit être associé dans le générateur final. La négative peut à son tour, en particulier lorsqu'elle est constituée de sodium ou d'un alliage à bas point de fusion, être réalisée par coulage sur la surface libre de l'électrolyte du sodium ou de l'alliage à l'état liquide et par refroidissement de la couche ainsi formée, bien entendu dans une atmosphère inerte et anhydre. Il va de soi que toute autre méthode de production d'un élément de générateur peut être envisagée. On peut également procéder par simple empilement de pellicules minces des matériaux d'électrode sur les deux faces opposées d'une pellicule d'électrolyte préalablement formée.

D'une façon générale, et plus particulièrement dans les générateurs "tout solide" du type secondaire rechargeable, on peut avoir recours pour la constitution de la négative à tout composé capable de libérer un ion alcalin à son interface avec l'électrolyte solide, donc témoignant d'une affinité électronique réduite à l'égard du métal alcalin correspondant. On peut donc utiliser le métal lui-même, des composés intermétalliques ou alliages le contenant et répondant à la condition sus-indiquée, par exemple des alliages de lithium et d'aluminium ou de silicium, sodium ou arsenic. De même, on peut avoir recours à des composés d'insertion de ce métal alcalin dans un matériau récepteur, dans le réseau cristallin duquel il est susceptible de s'insérer. On peut avoir recours notamment à des composés à structure notamment lamellaire, autorisant l'insertion de ces atomes alcalins dans leur structure, les composés intercalaires étant choisis parmi ceux qui présentent eux-mêmes un potentiel chimique proche de celui du métal alcalin. A titre d'exemple de composés d'insertion obtenus, on peut citer ceux du graphite, tels que ceux de formule globale LiC_6 , KC_8 , etc. ou encore des composés mixtes de ces métaux alcalins avec des borures d'aluminium. Il va de soi que ces énuméra-

tions n'ont aucun caractère limitatif et qu'on peut utiliser avec avantage tout composé d'insertion contenant le métal alcalin et

dont le potentiel chimique global ne se distinguera au plus que modérément de celui du métal alcalin pur. De préférence, on choi-

- 5 sira ceux des composés d'insertion dont les potentiels chimiques ne sont pas inférieurs de plus de 0,5 électrons-vols (eV) vis-à-vis de celui du métal alcalin.

A l'opposé, il est avantageux d'avoir recours pour la positive à tout composé mixte ou composé intercalaire comprenant
10 des composés ou sels d'un métal de transition alcalin possédant une forte activité électronique à l'égard des métaux alcalins et susceptible d'imposer à ceux-ci, lorsqu'ils sont à l'état ionisé, un potentiel chimique faible vis-à-vis de celui qu'ils présentent lorsqu'ils se trouvent à l'état métallique. La différence entre
15 les deux potentiels chimiques ainsi considérés est avantageusement égale ou supérieure à 2,5 eV, par exemple de l'ordre de 3 eV.

Au titre des métaux de transition que l'on utilise avantageusement dans l'électrode positive, on cite le titane, le va-
20 nadium, le chrome, le manganèse, le fer, le nickel, le cobalt, le cuivre, le niobium, le tantale, le molybdène, etc.

A titre non limitatif, on peut citer parmi les composés répondant à des conditions de ce type, les composés intercalaires de graphite et d'un sel d'un métal de transition capables d'accep-
25 ter l'insertion dans leur structure de certaines proportions d'atomes alcalins, tels qu'ils ont été décrits dans le brevet français n° 72 29734 déjà mentionné plus haut. A ce type de composés, se rattachent par exemple des composés graphite-sel de métal de transition, tels que graphite-NiCl₂.

30 A titre d'autres exemples, bien entendu non limitatifs, on peut encore citer :

- les dichalcogénures de métaux de transition, tels que TiS₂, NbSe₂, etc.,
- les oxyhalogénures de métaux de transition, par exemple FeOCl,
35 CrOBr, etc.,
- les halonitrures de métaux de transition, par exemple TiNCl, ZrNCl, HfNBr, etc.

Bien entendu ces matériaux peuvent déjà comporter certaines proportions de métal alcalin pré-insérées dans leurs
40 structures respectives, bien entendu en deçà du taux de saturation.

Conformément à une caractéristique supplémentaire préférée de l'invention, l'une au moins des électrodes est modifiée par incorporation dans sa masse d'un matériau formé d'une solution solide de même nature que celle de l'électrolyte, de préférence la même. L'électrode peut alors aussi être considérée comme étant un produit d'agglomération en une masse composite, de préférence sensiblement homogène, du matériau d'électrode, notamment de la matière active de celle-ci et, le cas échéant, d'au moins un composé inerte à conduction électronique favorisant le transfert des charges électriques vers un conducteur extérieur, d'une part, et de ladite solution solide, d'autre part.

Ces électrodes, constituées d'un matériau à conduction à la fois ionique et électronique, sont particulièrement propices à la formation d'une électrode de générateur du type "tout solide", l'électrode ainsi formée étant elle-même susceptible, grâce à la plasticité, qui lui est alors conférée par son constituant macromoléculaire, de mieux s'adapter aux variations volumiques auxquelles elle-même et éventuellement d'autres constituants des générateurs sont susceptibles de donner lieu pendant le fonctionnement du générateur, que ce soit pendant la charge ou la décharge, dans le cas d'un générateur secondaire. On obtient de même des électrodes dont les surfaces présentent des qualités d'adhésion et d'adaptation également améliorées, par exemple à la surface de l'électrolyte solide qui peut lui être associée.

Il en est encore plus particulièrement ainsi lorsque le matériau macromoléculaire est choisi parmi ceux qui présentent encore, outre la plasticité susmentionnée, des propriétés élastiques permettant à l'ensemble de l'électrode de corriger elle-même, au moins en partie les variations de volume que peut subir sa propre teneur en matière active pendant le fonctionnement du générateur.

En outre, l'incorporation de la solution solide à conduction ionique dans la masse de l'électrode a pour effet d'étendre les réactions électrochimiques dans toute la masse de l'électrode au niveau des grains ou particules de la matière active, par opposition aux générateurs classiques dans lesquels les réactions électrochimiques sont essentiellement limitées aux interfaces entre électrolyte et électrodes. L'amélioration des transferts de charge ionique de l'électrolyte aux électrodes peut conduire à un abaissement relatif de la température de fonctionnement du générateur. De préférence, la granulométrie des particules de matière

active et, le cas échéant, du ou des conducteurs électroniques inertes auxiliaires et éventuellement d'autres charges se situe entre environ 1 et environ 300 μ , par exemple de 10 à 100 μ .

5 Dans le cas d'une matière active dont la propre conduction ionique est relativement faible, il peut y avoir intérêt à réduire les granulométries sus-indiquées vers des valeurs plus faibles. On peut noter que la solution solide incorporée joue également un rôle de liant à l'égard des autres constituants de l'électrolyte.

10 Un avantage supplémentaire de l'incorporation de la solution solide à l'électrode ou de l'agglomération susdite se manifeste lorsqu'on a recours à une matière active qui doit être protégée des atmosphères extérieures. Tel est par exemple - en ce qui concerne notamment la positive - le cas du sodium, qui doit
15 naturellement être manipulé dans une absence totale d'humidité et d'oxygène. Cette condition n'est pas supprimée du fait de l'incorporation du sodium à l'état de grains ou de poudre dans une matière macromoléculaire à conduction ionique du genre décrit. Elle est cependant rendue moins rigoureuse, d'où une manipulation
20 plus aisée de ces matériaux que celle du métal pur.

L'agglomération dans une masse composite de la solution solide susdite et des autres constituants de l'électrode est aussi particulièrement avantageuse dans le cas où l'on a recours à des matériaux d'électrode ayant des propriétés mécaniques les rendant
25 peu aptes à des mises en forme sous des volumes déterminés. Il en est par exemple ainsi du matériau d'électrode constitué par un alliage d'aluminium et de lithium qui, pris seul, est très peu ductile.

Les proportions de solution solide et de matériau
30 d'électrode peuvent varier dans des proportions importantes. De préférence, la proportion de solution solide ne dépasse cependant pas 25 % en poids, bien que cette valeur n'ait pas en soi une signification critique. Le spécialiste appréciera cependant qu'il ne peut

y avoir dans la pratique intérêt à trop augmenter la proportion de la solution solide dans l'électrode pour la simple raison qu'il en résulte une réduction concomitante de leur capacité électrique.

Les électrodes ainsi modifiées peuvent être obtenues par
5 mélange ou malaxage intime des constituants alors à l'état pulvé-
rulent du matériau d'électrode, d'une part, et de la solution
solide, d'autre part, cette opération pouvant le cas échéant
être suivie d'un chauffage pour produire la fusion des particules
de la solution solide, avec pour corollaire une meilleure adhésion
10 des particules du matériau de l'électrode entre elles. On peut
également encore procéder par mise en suspension du matériau
d'électrode pulvérulent au sein d'une solution dans un solvant
organique du matériau constitué par la susdite solution solide
ou des constituants à partir desquels elles peuvent être formées,
15 en l'occurrence le matériau macromoléculaire, d'une part, et le
sel M^+X^- , d'autre part, et par évaporation du solvant dans des
conditions semblables à celles qui ont déjà été décrites en
rapport avec des modes de préparation préférés de l'électrolyte
du générateur selon l'invention.

20 L'invention permet donc une mise en forme aisée des
électrodes, notamment par coulage d'une suspension telle que dé-
finie ci-dessus sur un support, par exemple de polytétrafluoré-
thylène.

Les compositions à conduction à la fois électronique et
25 ionique ainsi obtenues, qui sont appropriées à la fabrication
directe d'électrodes de générateurs électrochimiques, présentent
donc encore l'avantage supplémentaire d'une réalisation indus-
trielle aisée et économique d'électrodes de grande surface. En
effet, la plasticité de ces compositions permet la mise en forme,
30 notamment par laminage, des électrodes en question. Une grande
variété de configurations peut être envisagée. Il est possible de
réaliser ainsi des éléments de générateurs électrochimiques par
simple empilement de feuilles ou pellicules, respectivement
d'électrolyte et des électrodes correspondantes, éléments empilés
35 qui peuvent éventuellement être enroulés en spirale selon des mé-
thodes classiques appliquées par exemple à la fabrication de con-
densateurs diélectriques.

Dans une réalisation particulièrement avantageuse de
l'invention, on a recours à la même solution solide pour la cons-
40 titution de l'électrolyte et du matériau d'incorporation aux élec-
trodes, de façon à constituer les éléments de générateurs dans

chaque élément de générateur (électrolyte et électrodes de signes opposés) sont maintenues serrées les unes contre les autres par l'intermédiaire de moyens résilients ou élastiques, éventuellement une feuille supplémentaire d'un élastomère apte à absorber les

5 éventuelles variations de volume auxquelles les électrodes peuvent donner lieu au cours du fonctionnement du générateur. Dans le cas où l'on a recours à des matériaux macromoléculaires du type élastomère pour la constitution de l'électrolyte et éventuellement pour l'incorporation dans les électrodes, l'utilisation de ces

10 moyens résilients peut se révéler inutile, dans la mesure où certains au moins des composants essentiels de chaque élément de générateur peuvent être capables de compenser les variations de volume par eux-mêmes, grâce à leur aptitude à la dilatation ou à la compression selon le cas. Il peut être avantageux de prévoir

15 pour les boîtiers des dimensions, notamment dans le sens de l'épaisseur, correspondant à celles des sommes des épaisseurs de ces constituants à la valeur normalement minimum qu'elles prendraient en l'absence de compression exercée sur les faces opposées extérieures de l'ensemble formé par lesdits constituants.

20 Bien entendu les différents éléments peuvent être connectés en série, en vue de l'obtention de générateurs de puissance ayant des performances élevées.

L'invention est applicable dans tous les domaines où est recherchée la production d'énergie électrique, que ce soit au

25 niveau de la microélectronique, des générateurs de très faible puissance mais susceptibles de fonctionnement pendant des durées importantes, tels que par exemple des piles de stimulateurs cardiaques ou "pacemakers", ou au niveau de la traction électrique ou des applications mettant en jeu d'importants transferts de courant électrique (débit ou stockage d'énergie), par exemple dans le domaine

30 du lissage des courbes de puissance des centrales électriques (stockage d'énergie pendant les heures creuses et grandes quantités d'énergie débitée dans le réseau électrique pendant les heures de pointe).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention

35 apparaîtront encore au cours de la description qui suit d'exemples de réalisation mettant en évidence les possibilités d'application de l'invention. Ces exemples n'ont bien entendu qu'une valeur indicative et non limitative. Il sera également fait référence aux dessins, dans lesquels :

40 - la fig. 1 est un schéma de principe d'un élément de générateur secondaire rechargeable mettant en application les apports de

l'invention ;

- les figures 2 et 3 sont illustratives de la variation de conductivité électrique (exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) de certains électrolytes solides pris à titre d'exemples, en fonction de la température (exprimée en °C et/ou par l'inverse de la température Kelvin multipliée par 1000 = $\frac{103}{T} \text{ K}^{-1}$).

EXEMPLE I : cet exemple est relatif à la fabrication d'un générateur.

L'électrolyte solide est constitué par une solution solide d'iodure de sodium NaI dans du poly(oxyde d'éthylène). Elle est obtenue en dissolvant 3 g de poly(oxyde d'éthylène) de masse moléculaire 5.000.000 dans 100 ml de méthanol, auquel on ajoute 2,5 g d'iodure de sodium. On coule ensuite une partie de la solution obtenue sur une plaque de polytétrafluoréthylène et sur une épaisseur de 5mm. On élimine le solvant à l'étuve à 50°C. Après séchage complet, on obtient une plaque ayant une épaisseur de l'ordre de 0,02mm.

L'électrode positive est formée à partir de 75% en poids de sulfure de titane TiS_2 , 10% en poids de poudre de graphite et 15% en poids de l'électrolyte ci-dessus décrit. Elle est obtenue par coulage sur une plaque de polytétrafluoréthylène de dimensions semblables à celle de la précédente d'une suspension des composants de l'électrode dans le méthanol ou l'acétonitrile, suivie de l'évaporation du solvant organique. La pellicule d'électrode obtenue a une épaisseur d'environ 0,3mm. Les pellicules minces de l'électrode positive et de l'électrolyte sont ensuite mises en contact par pressage à chaud à 150°C et l'électrode négative est obtenue par coulage de sodium liquide très pur, sur une épaisseur de 2mm sur l'électrolyte solide.

L'électrolyte et les deux électrodes de signes opposés d'un tel élément de générateur sont schématiquement visés par les références 2, 4 et 6 de la fig. 1. Ils sont enfermés dans un boîtier étanche 8. Une feuille élastique 10 contribue à maintenir appliquées les uns contre les autres les constituants essentiels de cet élément de générateur. Cette nécessité d'application des constituants essentiels du générateur qui peut être réalisé même en l'absence de tels moyens élastiques, dans le cas où l'électrolyte lui-même est constitué à partir d'un matériau macromoléculaire élastomère, est, dans l'exemple présent, requis surtout à l'interface de l'électrode de sodium 4 et de l'électrolyte 2. Cette application de l'un des constituants contre l'autre est moins nécessaire entre l'électrode 2 et la positive 6, dans la mesure où le matériau ionique de l'électrolyte 2 se prolonge en quelque sorte

vers l'électrode 6 du fait de la teneur de cette dernière en matériau macromoléculaire à conduction ionique qui lui est incorporé. Le boîtier étanche livre naturellement passage à des conducteurs électriquement connectés aux électrodes respectivement désignés en 12 et 14 et qui peuvent être eux-mêmes reliés à un circuit extérieur non représenté.

Le générateur ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes : la force électromotrice maximum est de 2,6 volts et l'intensité du courant débité dans une résistance de 10 kilohms, pour une surface de 1 cm^2 d'électrode, est de 0,2 mA. On remarque que ces résultats sont obtenus avec un électrolyte dont la conductivité est de l'ordre de $10^{-5} \text{ ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à une température de 45°C .

EXEMPLE II :

On peut, dans les mêmes conditions, réaliser un générateur électrochimique de ce type en ayant recours à une feuille d'électrolyte préparée de la façon suivante.

On dissout 1 g de poly(oxyde de propylène) ayant une masse moléculaire de l'ordre de 100.000 dans 30 ml d'acétonitrile et l'on ajoute à la solution obtenue 448 g de trifluorométhanesulfonate de lithium. A partir de cette solution, on obtient une pellicule de solution solide, en opérant dans les mêmes conditions qu'à l'exemple I. Ce matériau présente une conductivité de $10^{-5} \text{ ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à une température qui est de l'ordre de 45°C . Un générateur mettant en oeuvre ce matériau est donc susceptible de produire des rendements électriques satisfaisants déjà à une telle température de fonctionnement. Ces rendements ne peuvent qu'être améliorés en travaillant à des températures un peu plus élevées, mais restent très compatibles avec les caractéristiques de résistance thermique des matériaux conventionnels pour réaliser des boîtiers ou compartiments de générateurs. Il en est par exemple ainsi des matériaux moulables tels que le polyéthylène, le polypropylène ou le polystyrène, dont les températures de ramollissement se situent autour de 100°C .

EXEMPLE III :

De même, on réalise des générateurs susceptibles de fonctionner à des températures peu élevées en ayant recours aux solutions solides dont les constitutions et certaines de leurs caractéristiques électrochimiques sont indiquées dans la tableau I ci-dessous. Toutes ces solutions solides ont été produites par le

procédé décrit à l'exemple I, naturellement appliquées aux proportions correspondantes du matériau macromoléculaire, d'une part, et du sel ionique, d'autre part.

- Dans ce tableau, PEO désigne le poly(oxyde d'éthylène),
- 5 PPO le poly(oxyde de propylène), le chiffre en regard des composants de la solution solide représentant le rapport du nombre d'hétéroatomes au nombre de cations du métal alcalin, la température (θ [10^{-5}]) indiquée correspondant à la température pour laquelle la conductivité de l'électrolyte constitué
- 10 par ladite solution solide est de 10^{-5} ohms $^{-1}$. cm $^{-1}$.

Les figures 2 et 3 sont représentatives des variations, en fonction de la température, des conductivités de deux matériaux pris à titre d'exemple, notamment PEO / Na $^{+}$ CF $_3$ SO $_3^{-}$ et PPO / Li $^{+}$ CF $_3$ SO $_3^{-}$, dans lesquels les rapports des nombres d'hétéroatomes aux nombres de cations sont respectivement de 4, 5

15 et 6. On remarque l'absence de point de transition observable pour le deuxième de ces matériaux, absence qui est due au caractère amorphe de ce dernier.

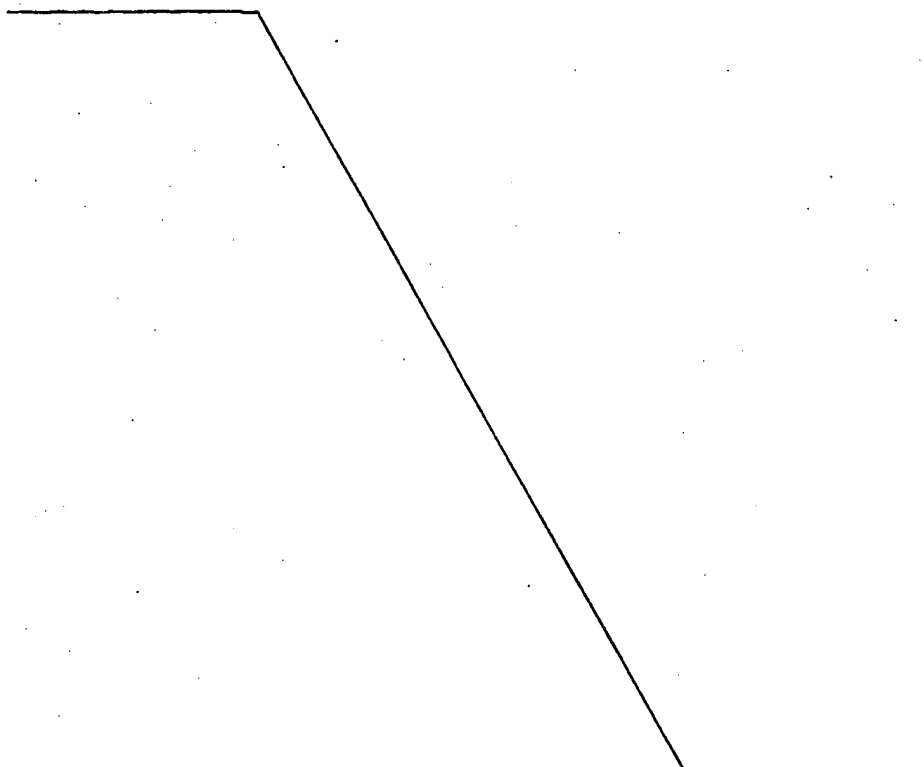


TABLEAU I

	Electrolyte solide	Hétéroatomes cations	$\theta [10^{-5}]$
5	PEO / $\text{Li}^+ \text{Br}^-$	4,5	150°
	PEO / $\text{Na}^+ \text{I}^-$	6	55°
	PEO / $\text{Na}^+ \text{I}^-$	4,5	50°
	PEO / $\text{Li}^+ \text{SCN}^-$	5	75°
10	PEO / $\text{Na}^+ \text{SCN}^-$	4,5	45°
	PEO / $\text{K}^+ \text{SCN}^-$	4,5	60°
	PEO / $\text{Rb}^+ \text{SCN}^-$	4,5	35°
	PEO / $\text{Cs}^+ \text{SCN}^-$	8	25°
	PEO / $\text{NH}_4^+ \text{SCN}^-$	4	40°
15	PEO / $\text{Li}^+ \text{BF}_4^-$	4,5	20°
	PEO / $\text{Li}^+ \text{CF}_3\text{CO}_2^-$	4,5	75°
	PEO / $\text{Li}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	4,5	70°
	PEO / $\text{Na}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	4,5	85°
	PEO / $\text{Na}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	6	40°
20	PEO / $\text{K}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	4,5	40°
	PPO / $\text{Li}^+ \text{Br}^-$	6	125°
	PPO / $\text{Li}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	6	85°
	PPO / $\text{Na}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	10	65°
25	PPO / $\text{Na}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	14	70°

EXEMPLE IV :

D'autres solutions solides faisant intervenir des polymères appartenant à chacune des trois catégories précédemment citées ont été obtenues dans les mêmes conditions. Elles présentent les caractéristiques de composition indiquées dans le tableau suivant.

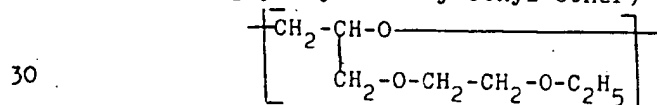
TABLEAU II

	Constituants de la solution solide		Hétéroatomes cations
	Constituant macromoléculaire	Constituant ionique	
5	poly (glycidyl-méthyl éther) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array} \right]$	/ $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ / $\text{K}^+ \text{SCN}^-$ / $\text{Na}^+ \text{CF}_3 \text{SO}_3^-$	6 10 6
10	poly (N-méthyl aziridine) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	/ $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ / $\text{Na}^+ \text{CF}_3 \text{SO}_3^-$	6 8
15	poly (méthoxy-éthoxy-éthyl-vinyl éther) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array} \right]$	/ $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ / $\text{K}^+ \text{SCN}^-$ / $\text{Na}^+ \text{CF}_3 \text{SO}_3^-$	9 12 16

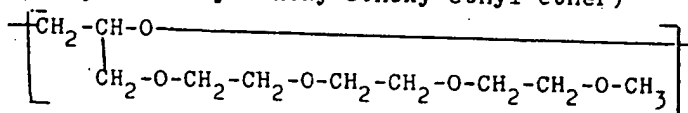
20 La conductivité de tous ces complexes mesurée à 80° C est dans tous les cas supérieure à $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Et l'on peut encore réaliser de nombreuses autres solutions solides de ce type, toutes appropriées à la constitution de générateurs conformes à l'invention, notamment celles mettant en oeuvre, d'une part, des sels minéraux, tels que ci-dessus définis, d'autre part, des composés macromoléculaires, tels que les suivants mentionnés à titre d'exemples supplémentaires :

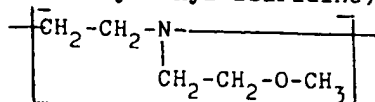
- le poly (glycidyl-éthoxy-éthyl éther)



- le poly (glycidyl-méthoxy-éthoxy-éthoxy-éthyl éther)

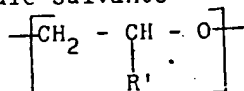


5 - le poly (N méthoxy-éthyl aziridine)



L'invention concerne également les matériaux à conduction ionique eux-mêmes, plus particulièrement ceux qui sont des élastomères amorphes, isotropes, donc ceux qui sont formés d'une solution solide d'un sel ionique de formule M^+X^- (dans laquelle M est un cation dérivé d'un métal alcalin, ou l'ion ammonium, et X^- un anion d'un acide fort) dans un matériau polymère, constitué en partie ou en totalité d'homopolymères et/ou de copolymères, notamment à chaînes non réticulées, dérivées d'un ou plusieurs motifs monomères du type représenté

10 - soit par la formule suivante

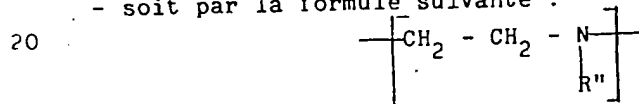


dans laquelle R' représente l'un des groupes Ra, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Re}-\text{Ra}$, $-\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_3)_2$, avec

15 Ra représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant notamment 1 à 12, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,

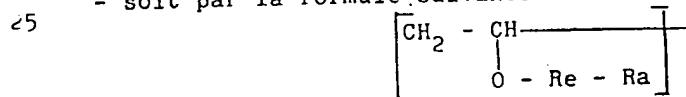
Re représentant un radical polyéther de formule générale $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-$, p ayant une valeur de 1 à 10,

- soit par la formule suivante :



dans laquelle R'' représente Ra, $-\text{Re}-\text{Ra}$, avec Ra et Re ayant respectivement l'une des significations sus-indiquées,

- soit par la formule suivante :



dans laquelle Ra et Re ont respectivement l'une des significations sus-indiquées.

30 A ce titre, elle concerne plus particulièrement encore ces matériaux répondant aux conditions préférées qui ont été indiquées plus haut en ce qui concerne notamment leurs masses moléculaires, les sels M^+X^- plus particulièrement envisagés, les rapports préférés du nombre d'atomes de carbone du matériau macromoléculaire au nombre de cations du sel M^+X^- , les rapports du nombre d'atomes de carbone au nombre d'hétéroatomes dans ces

35 mêmes matériaux macromoléculaires et les matériaux composites auxquels les solutions solides du genre en question sont susceptibles de donner lieu par agglomération ou malaxage avec d'autres

40 constituants à conduction exclusivement ionique.

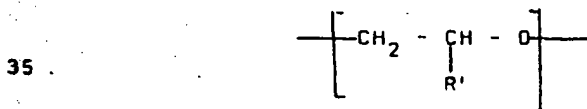
Leurs propriétés d'élasticité, d'amorphisme et d'isotropie contrastent avec la cristallinité de complexes poly(oxyde d'éthylène) comme décrit dans un article de Peter V.Wright dans "Br. Polym.J." 1975, 7, 319-327, intitulé "Electrical Conductivity in
 5 Ionic Complexes of Poly(ethylene oxide)" (conductivité électrique dans des complexes ionique du poly(oxyde d'éthylène)). On rappelle que cet auteur a incorporé certains sels à des poly(oxyde d'éthylène) à haut degré de cristallinité, afin d'étudier les comportements du complexe polymère-sel obtenu, à haute cris-
 10 tallinité, notamment à proximité de ses points de transition.

L'invention concerne enfin aussi les nouvelles compositions appropriées à la fabrication d'électrodes ayant des conductions ioniques et de préférence aussi électroniques, ces compositions étant caractérisées par le fait qu'elles sont constituées
 15 par le produit d'agglomération en une masse composite, d'une part, d'un matériau d'électrode, notamment de la matière active de celle-ci et, le cas échéant, d'au moins un composé inerte notamment à conduction électronique et, d'autre part, d'une solution solide d'un composé ionique entièrement dissous au sein d'un matériau
 20 macromoléculaire plastique, et dans lesquelles :

- le composé ionique a pour formule M^+X^- , dans laquelle M est un cation dérivé d'un métal alcalin, ou l'ion ammonium, et X^- un anion d'un acide fort,
- le matériau macromoléculaire comporte en partie ou en totalité
 25 des homo et/ou copolymères, essentiellement à chaînes non réticulées, dérivées d'un ou plusieurs monomères comportant un hétéroatome, notamment d'oxygène ou d'azote, lequel est apte à former des liaisons du type donneur-accepteur avec le cation M^+ .

A ce titre, l'invention concerne encore plus particulière-
 30 ment les compositions préférées de ce type, dans lesquelles le matériau macromoléculaire de la solution solide est dérivé de motifs monomères du type représenté

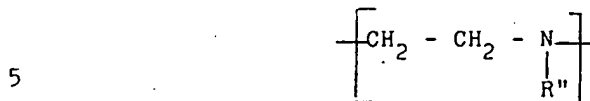
- soit par la formule suivante :



dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène ou l'un des groupes Ra, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Re}-\text{Ra}$, $-\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_3)_2$, avec Ra représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant notamment 1 à 16, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,
 40 Re représentant un radical polyéther de formule générale

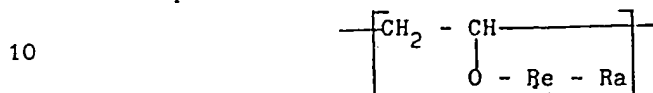
$-(CH_2-CH_2-O)_p-$ ayant une valeur de 1 à 100, notamment de 1 à 2,

- soit par la formule suivante :



dans laquelle R'' représente Ra, -Re-Ra, avec Ra et Re ayant respectivement l'une des significations sus-indiquées,

- soit par la formule suivante :



dans laquelle Ra et Re ont respectivement l'une des significations sus-indiquées.

Conformément à des modes de réalisation avantageux de
15 cette invention, les matériaux macromoléculaires sont choisis parmi ceux qui correspondent aux formules qui ont été indiquées en ce qui concerne ceux d'entre eux qui sont caractérisés par des propriétés d'élasticité, d'amorphisme et d'isotropie.

De même, l'invention concerne plus particulièrement
20 encore les compositions de ce type répondant aux autres conditions préférées qui ont été indiquées plus haut en ce qui concerne notamment leurs masses moléculaires, les sels M^+X^- plus particulièrement envisagés, les rapports préférés du nombre d'atomes de carbone du matériau macromoléculaire au nombre de cations du sel
25 M^+X^- , les rapports du nombre d'atomes de carbone au nombre d'hétéroatomes dans ces mêmes matériaux macromoléculaires, les proportions relatives avantageuses, les granulométries des constituants du matériau d'électrode proprement dit, notamment de la matière active et, le cas échéant, des composés inertes notamment
30 à conduction électronique qui sont incorporés à la solution solide telle qu'elle a été définie.

Les électrodes du genre en question sont d'une mise en oeuvre particulièrement avantageuse lorsqu'elles sont utilisées en combinaison avec des électrolytes plastiques et ou même élastiques
35 comme décrit plus haut. Leurs propres propriétés de plasticité et, le cas échéant, d'élasticité les rendent cependant appropriées également à l'utilisation dans des générateurs électrochimiques mettant en oeuvre des électrolytes classiques, plus particulièrement des électrolytes solides, par exemple ceux qui sont essentiellement constitués de conducteurs ioniques minéraux, tels que
40

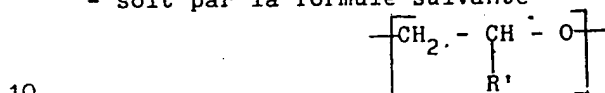
mentionnés plus haut.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes.

REVENDECATIONS

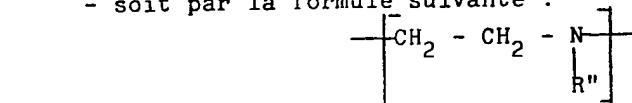
- 1 - Matériau à conduction ionique, caractérisé par le fait qu'il est formé d'une solution solide d'un sel ionique de formule M^+X^- dans laquelle M est un cation dérivé d'un métal alcalin, ou l'ion ammonium, et X^- un anion d'un acide fort, dans un matériau solide et plastique élastomère amorphe, isotrope, constitué en partie ou en totalité d'homo et/ou de copolymères, essentiellement à chaînes non réticulées, dérivées d'un ou plusieurs motifs monomères du type représenté

- soit par la formule suivante

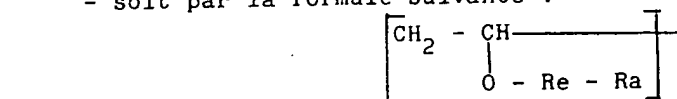


- dans laquelle R' représente l'un des groupes Ra, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Re}-\text{Ra}$, $-\text{CH}_2-\text{N}=(\text{CH}_3)_2$, avec Ra représentant un radical alkyle ou cycloalkyle comportant notamment 1 à 12, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, Re représentant un radical polyéther de formule générale $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-$, p ayant une valeur de 1 à 10,

- soit par la formule suivante :



- dans laquelle R'' représente Ra, $-\text{Re}-\text{Ra}$, avec Ra et Re ayant respectivement l'une des significations sus-indiquées, - soit par la formule suivante :



- dans laquelle Ra et Re ont respectivement l'une des significations sus-indiquées.

2 - Matériau à conduction ionique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le matériau macromoléculaire est constitué par du poly(oxyde de propylène).

- 3 - Matériau à conduction ionique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le matériau macromoléculaire de l'électrolyte solide a une masse moléculaire d'au moins environ 50.000.

- 4 - Matériau à conduction ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le rapport du nombre d'hétéroatomes du matériau macromoléculaire au nombre de cations est égal ou supérieur à 4, notamment de 4 à 30.

5 - Matériau à conduction ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'hétéroatomes dans le matériau macromoléculaire est compris entre 2 et 18, et de préférence de 2 ou 3.

6 - Matériau à conduction ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'anion du composé M^+X^- est un anion à charge délocalisée, choisi de préférence parmi les suivants :

10 I^- , SCN^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$,
et que le cation est, de préférence, Li^+ ou Na^+ .

7 - Matériau à conduction ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'anion du composé ionique est choisi parmi les anions suivants :

15 SCN^- , PF_6^- , AsF_6^- et $CF_3SO_3^-$
et le cation parmi les cations suivants :
 Li^+ , Na^+ , K^+ et NH_4^+ .

8 - Matériau à conduction ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'anion du composé ionique est

20 PF_6^- ou AsF_6^-
et le cation Rb^+ ou Cs^+ .

9 - Matériau à conduction ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le composé ionique M^+X^- est choisi parmi les composés suivants :

25 Li^+Br^- , Li^+I^- , Na^+I^- , Li^+SCN^- , Na^+SCN^- , K^+SCN^- ,
 Rb^+SCN^- , Cs^+SCN^- , $NH_4^+SCN^-$, $Li^+ClO_4^-$, $Na^+ClO_4^-$, $Li^+PF_6^-$,
 $Na^+PF_6^-$, $K^+PF_6^-$, $NH_4^+PF_6^-$, $Li^+AsF_6^-$, $Na^+AsF_6^-$,
 $K^+AsF_6^-$, $NH_4^+AsF_6^-$, $Li^+CF_3SO_3^-$, $Na^+CF_3SO_3^-$,
30 $K^+CF_3SO_3^-$, $Rb^+CF_3SO_3^-$, $Cs^+CF_3SO_3^-$, $NH_4^+CF_3SO_3^-$.

10 - Matériau à conduction ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il est formé d'une masse composite d'agglomération, sensiblement homogène, de la susdite solution solide et d'au moins un composé minéral à conduction exclusivement ionique, à l'état de particules, dont les granulométries sont notamment de l'ordre de 1 à 500 microns, la proportion pondérale de composé minéral vis-à-vis de la masse de l'électrolyte étant de préférence comprise entre 50 et environ 90%.

2442512

11 - Matériau à conduction ionique caractérisé par le fait qu'il est à l'état d'une feuille ou pellicule mince, élastique, appropriée à la constitution d'un électrolyte solide pour générateur électrochimique.

Fig.1.

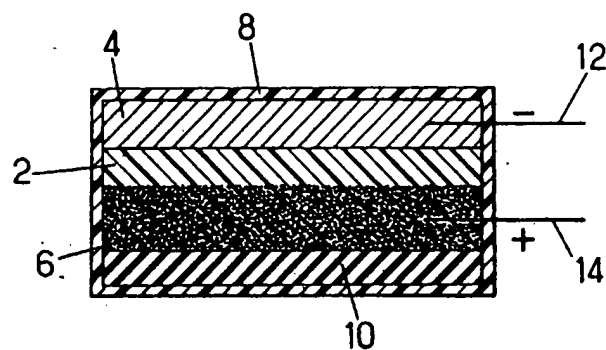


Fig.2.

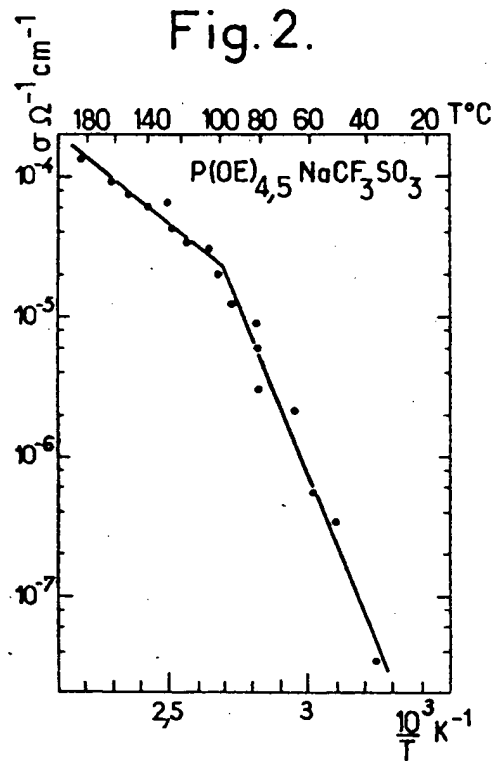


Fig.3.

